

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/03220 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 8/04

FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.
[DE/DE]; Hofgartenstrasse 8, D-80539 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05905

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juni 2000 (26.06.2000)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SUNDMACHER, Kai
[DE/DE]; Olvenstedter Strasse 15, D-39108 Magdeburg
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: HERTZ, Oliver; V. Bezold & Sozien,
Akademiestrasse 7, D-80799 München (DE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 30 224.3 30. Juni 1999 (30.06.1999) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

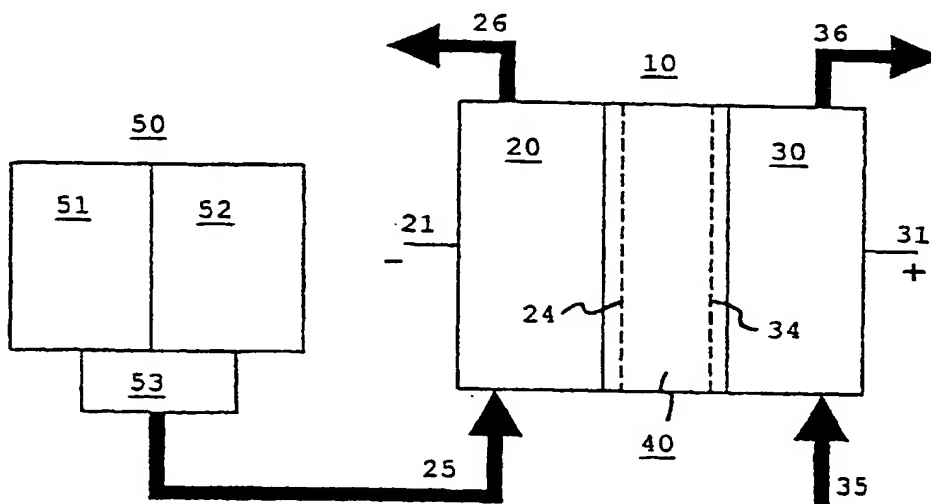
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR OPERATING A FUEL CELL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BETRIEB EINER BRENNSTOFFZELLE



(57) Abstract: According to the invention, for the electrochemical oxidation of a fuel in a fuel cell (10) comprising an anodic (20) and a cathodic (30) reaction chamber, the concentration of the fuel which is introduced into the anodic reaction chamber (20) is alternately increased and reduced during introduction over the course of time. A fuel cell assembly, designed for this purpose, has a fuel supply device (50) which is connected to the anodic reaction chamber (20) by a fuel feed line (25), whereby the fuel supply device (50) comprises at least two container tanks (51, 52) and an adjusting device (53) and is configured to supply fuel with a temporally variable concentration to the fuel feed line (25).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/03220 A1

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- For Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Zur elektrochemischen Oxidation eines Brennstoffs in einer Brennstoffzelle (10) mit einem anodischen (20) und einem kathodischen (30) Reaktionsraum wird die Konzentration des in den anodischen Reaktionsraum (20) eingeleiteten Brennstoffs bei der Einleitung im Zeitverlauf abwechselnd erhöht und erniedrigt. Eine hierfür ausgebildete Brennstoffzellenanordnung weist eine Brennstoffzufuhreinrichtung (50) auf, die über eine Brennstoff-Speiseleitung (25) mit dem anodischen Reaktionsraum (20) verbunden ist, wobei die Brennstoffzufuhreinrichtung (50) mindestens zwei Tankbehälter (51, 52) und eine Stelleinrichtung (53) umfasst und dazu ausgelegt ist, Brennstoff mit zeitlich veränderlicher Konzentration in die Brennstoff-Speiseleitung (25) zu führen.

Verfahren und Vorrichtung zum Betrieb einer Brennstoffzelle

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Brennstoffzelle, insbesondere einer Festelektrolyt-Brennstoffzelle, und eine Vorrichtung zur Realisierung des Verfahrens.

In einer Brennstoffzelle wird elektrische Energie durch Energie-Direktumwandlung aus chemischer Energie erzeugt. In bezug auf Fig. 2 (Stand der Technik) wird im folgenden eine herkömmliche Brennstoffzelle mit einem Festelektrolyten beschrieben. Die Brennstoffzelle ist ein komplexer, dreiphasiger elektrochemischer Reaktor mit simultanem Stoff-, Energie- und Ladungstransport. Ein solcher Reaktor erzeugt elektrische Energie für mobile oder stationäre Anwendungen. Zwischen zwei Elektroden (Anode, Kathode), die durch den Elektrolyten voneinander getrennt sind, wird durch elektrochemische Oxidation einer zu oxidierenden Substanz elektrische Energie bereitgestellt. Ein elektrischer Strom wird dadurch erzeugt, daß die zu oxidierende Substanz (z. B. Methanol) und ein Oxidationsmittel kontinuierlich zu- und die Oxidationsprodukte kontinuierlich abgeführt werden.

Im einzelnen umfaßt die Brennstoffzelle 10 einen anodischen Reaktionsraum 20 mit einer Anode 21, einer Bipolarplatte 22, einer Diffusionsschicht 23 und einer Katalysatorschicht 24, einen kathodischen Reaktionsraum 30 entsprechend mit einer Kathode 31, einer Bipolarplatte 32, einer Diffusionsschicht 33 und einer Katalysatorschicht 34, und einen Feststoffelektrolyten 40, der durch eine Polymerelektrolytmembran (PEM) gebildet wird. Die Bipolarplatten 22, 32 dienen sowohl als Stromkollektor als auch zur Reaktandenverteilung. Die Dicken der Diffusions- und

Katalysatorschichten betragen bauformabhängig z.B. 100 µm bzw. z.B. 10 µm. Die Dicke des Elektrolyten 40 beträgt z. B. 200 µm.

Am anodischen Reaktionsraum 20 ist eine Brennstoff-Speiseleitung 25 zur Zuführung des Brennstoffs und eine Anoden-Abfuhrleitung 26 zur Ableitung von Oxidationsprodukten vorgesehen. Am kathodischen Reaktionsraum 30 ist entsprechend eine Oxidationsmittel-Speiseleitung 35 zur Zuführung z. B. von Luft und eine Kathoden-Abfuhrleitung 36 vorgesehen. Die Anode 21 und Kathode 31 sind mit einem äußeren elektrischen Stromkreis (nicht dargestellt) verbunden, in den ein Verbraucher geschaltet ist.

Als Brennstoff wird z. B. Methanol in flüssigen oder gasförmigen Mischungen mit Wasser im anodischen Reaktionsraum 20 zu Kohlendioxid oxidiert, während gleichzeitig im kathodischen Reaktionsraum Luftsauerstoff zu Wasser reduziert wird. Die elektrochemischen Reaktionen, die im einzelnen im Einschub rechts von der illustrierten Brennstoffzelle in Fig. 2 zusammengestellt sind, finden in den dünnen Katalysatorschichten 24, 34 statt, die durch die porösen Diffusionsschichten 23, 33 auf den beiden Seiten des Elektrolyten fixiert sind. Der Elektrolyt 40 ist eine protonenleitfähige Polymerelektrolytmembran, die den anodischen vom kathodischen Reaktionsraum trennt.

Bei der anodischen Reaktion werden Protonen erzeugt, die durch die Polymerelektrolytmembran 40 zur kathodischen Katalysatorschicht 34 transportiert werden (Migration). Dort werden die Protonen bei der elektrochemischen Sauerstoffreduktion verbraucht. Die bei der Methanолоxidation erzeugten Elektronen wandern zur anodischen Bipolarplatte 22, die über die elektrisch leitfähige Diffusionsschicht 23 mit der anodischen Katalysatorschicht 24 verbunden ist. Von der Bipolarplatte 22 werden die Elektronen über die Anode 21 in den äußeren Stromkreis und durch diesen zur Kathode 22 geleitet. Durch diesen elektrischen

3

schen Strom kann ein in den äußeren Stromkreis geschalteter Verbraucher, z. B. ein elektrischer Motor in einem Kraftfahrzeug, angetrieben werden. Der hier illustrierte, an sich bekannte elektrochemische Prozeß wird bei Temperaturen unterhalb 150 °C durchgeführt, um die Polymerelektrolytmembran nicht zu beschädigen. Üblicherweise werden im anodischen Reaktionsraum 20 bzw. im kathodischen Reaktionsraum 30 Drücke bis zu 0.5 MPa ausgebildet.

Der Brennstoff (Methanol) wird der Brennstoffzelle 10 z. B. flüssig in Mischung mit Wasser zugeführt. Das bei der Oxidationsreaktion entstehende Kohlendioxid entweicht aus der anodischen Katalysatorschicht 24 und über die Anoden-Abfuhrleitung 26, wobei bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze Gasblasen gebildet werden.

Beim Betrieb der herkömmlichen Methanol-Brennstoffzelle ergeben sich die folgenden Probleme.

Die Methanолоxidation am anodischen Katalysator 24 (meistens Platin oder Platin/Ruthenium auf Rußpartikeln) besitzt eine relativ langsame Kinetik, da auf dem Katalysator adsorbierte, partiell oxidierte Zwischenprodukte des Methanols (Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlenmonoxid) eine inhibierende Wirkung haben. Daher sind hohe Überspannungen an der Anode erforderlich, um einen ausreichenden elektrischen Stromfluß in der Brennstoffzelle zu erzielen.

Ein weiteres Problem besteht in der Teildurchlässigkeit des Elektrolyten für den Brennstoff. So sind üblicherweise eingesetzte Polymerelektrolytmembranen vom Typ Nafion (reg. Marke von "DuPont de Nemours") teilweise methanoldurchlässig. Dies führt zur unerwünschten Diffusion eines Teils des nicht umgesetzten Methanols (siehe Fig. 2: CH_3OH^*) vom anodischen Reaktionsraum 20 durch den Elektrolyten 40 zum kathodischen Reak-

tionsraum 30. Bei dem kathodischen Katalysator 34 wird der Brennstoff aufgrund hoher Überspannungen schnell oxidiert, und es stellt sich an der Kathode 31 ein Mischpotential ein, das deutlich unterhalb des Elektrodenpotentials der reinen Sauerstoffreduktion liegt. Dadurch sinkt die Gesamtspannung der Brennstoffzelle.

Fig. 3 zeigt dies anhand der am offenen Stromkreis gemessenen Spannungen der Brennstoffzelle 10 in Abhängigkeit von der Methanol-Konzentration in der Brennstoff-Speiseleitung 25. Es zeigt sich, daß die Zellspannung mit steigender Methanol-Konzentration abfällt und deutlich unter den Werten liegt, die sich aus thermodynamischen Berechnungen ergeben würden (rund 1.2 V). Dieses Ergebnis ist auf die unerwünschte Permeation des zu oxidieren Brennstoffs (hier: Methanol) durch die Polymer-elektrolytmembran 40 zur kathodischen Katalysatorschicht 34 zurückzuführen.

Schließlich kommt es an der anodischen Katalysatorschicht 24 durch die freigesetzten Kohlendioxidblasen zu einer Blockade-wirkung, so daß nicht der gesamte Katalysator für den zugeführten Brennstoff zur Verfügung steht. Mit der Verringerung der für die Methanoloxidation elektrochemisch aktiven Oberfläche ergibt sich bei gegebener Zellspannung ein Abfall der Strom-dichte.

Die genannten Probleme treten nicht nur in Methanol-Brennstoffzellen, sondern auch bei Einsatz anderer Brennstoffe auf der Basis von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Carboxylsäuren und dergleichen auf.

Es ist bekannt, daß periodische Betriebsführungsstrategien grundsätzlich zur Verbesserung der Umsatzleistung chemischer Reaktoren verwendbar sein können (siehe z.B. Y. Matros et al. in "Studies in surface science and catalysis", Herausgeber: B.

Delmon et al., Elsevier, Amsterdam, 1989, und A. Renken in "Int. Chem. Eng.", Bd. 24, 1984, S. 202 ff).

Die hierzu bekannten Prinzipien sind jedoch nicht auf elektrochemische Brennstoffzellenprozesse übertragbar. Die Kenntnisse zur dynamischen Prozeßführung in Brennstoffzellen sind beschränkt, da bisher Brennstoffzellen generell (abgesehen vom Anfahrvorgang) stationär, d. h. mit konstanten Betriebsparametereinstellungen, betrieben werden.

Aus der Publikation von S. R. Wang et al. in "J. Electrochem. Soc.", Bd. 139, 1992, S. 5219 ff., ist aufgrund experimenteller Befunde bekannt, daß der elektrische Strom bei der elektrochemischen Methanoloxidation ansteigt, wenn das Anodenpotential während der Reaktion zyklisch verändert wird. Diese experimentellen Ergebnisse betreffen jedoch lediglich eine sogenannte Halbzellen-Anordnung, die technisch nicht im Rahmen eines Brennstoffzellenprozesses genutzt werden kann. Ferner ist aus der Publikation von S. G. Neophytides et al. in "Can. J. Chem. Eng.", Bd. 74, 1996, S. 719 ff., auf der Grundlage theoretischer Betrachtungen bekannt, daß in einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle bei periodischer Umkehr der Strömungsrichtung des eintretenden Gasgemisches eine autotherme Betriebsweise möglich ist. Hinweise auf den praktischen Betrieb einer Brennstoffzelle für technische Anwendungen wurden damit nicht gegeben.

Es besteht ein Interesse am Betrieb von Brennstoffzellen mit erhöhten Wirkungsgraden bzw. unter verbesserter Ausnutzung der chemischen Energie der Brennstoffe.

Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur elektrochemischen Oxidation eines Brennstoffs anzugeben, mit dem die oben genannten Probleme beim Betrieb herkömmlicher Brennstoffzellen überwunden werden und das sich

durch die Bereitstellung einer hohen Zellspannung auszeichnet. Die Aufgabe der Erfindung ist es auch, eine Einrichtung zur Realisierung eines derartigen Verfahrens, insbesondere eine verbesserte Brennstoffzellenanordnung, anzugeben, bei der die Inhibierung des anodischen Katalysators vermindert, der Brennstoffdurchtritt durch den Elektrolyten vermindert und die Abfuhr von Reaktionsprodukten verbessert wird.

Diese Aufgaben werden durch ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung mit den Merkmalen gemäß den Patentansprüchen 1 bzw. 8 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Verwendungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Die Grundidee der Erfindung besteht darin, abweichend vom herkömmlichen, kontinuierlichen Betrieb von Brennstoffzellen zu einem dynamischen Betriebsablauf überzugehen, bei dem die Brennstoffkonzentration im Brennstoffzufluß während des Betriebes der Brennstoffzelle im Zeitverlauf abwechselnd erhöht und erniedrigt wird. Es wird vorzugsweise eine periodische Änderung der Brennstoffkonzentration im Zulauf der Brennstoffzelle eingestellt, um die elektrische Zellspannung zu erhöhen.

Diese Konzentrationsvariation wird durch die Kombination einer an sich bekannten Brennstoffzelle mit einer Brennstoffzufuhreinrichtung erzielt, die zur Einstellung einer zeitlich veränderlichen Brennstoffkonzentration am Zulauf bzw. an der Speiseleitung der Brennstoffzelle ausgebildet ist. Die Brennstoffzufuhreinrichtung enthält gemäß bevorzugten Ausführungsformen eine Konzentrationsstelleinrichtung in Form eines Mischers, einer Ventilanordnung oder einer Pumpe.

Durch den erfindungsgemäßen dynamischen Brennstoffzellenprozeß werden die folgenden Vorteile erzielt. Die Blockierung der anodischen Katalysatorschicht durch die Zwischenprodukte der Oxidationsreaktion wird vermindert. Ferner wird auch der uner-

wünschte Brennstoffdurchtritt vom anodischen zum kathodischen Reaktionsraum verringert. Die gelösten und gasförmigen Reaktionsprodukte, wie z. B. Kohlendioxid, werden effektiver aus dem anodischen Reaktionsraum der Brennstoffzelle abgeführt. Es wird eine Erhöhung der Zellspannung und der elektrischen Leistung der Brennstoffzelle erzielt, wobei durch eine periodische Erniedrigung der Brennstoffkonzentration im anodischen Zulauf der Brennstoffverbrauch der Zelle erheblich verringert wird. Somit ist die Brennstoffausnutzung bzw. der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle erhöht. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Prinzipien der Erfindung ohne weiteres mit an sich bekannten und verfügbaren Brennstoffzellen durch einen veränderten Betriebsablauf bzw. die Kombination mit der erfindungsgemäßen Brennstoffzufuhreinrichtung realisiert werden können.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung werden im folgenden unter Bezug auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1: eine schematische Übersichtsdarstellung einer erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanordnung,

Fig. 2: eine Prinzipdarstellung einer herkömmlichen Brennstoffzelle (Stand der Technik),

Fig. 3: eine Kurvendarstellung zur Illustration der Zellspannung in Abhängigkeit von der Methanol-Konzentration,

Fig. 4: eine Kurvendarstellung des zeitlichen Verlaufs von Zellspannungen nach Abschaltung der Methanolzuführung,

Fig. 5: eine Kurvendarstellung des zeitlichen Verlaufs der Zellspannung nach Abschaltung der Methanolzuführung bei verschiedenen Temperaturen,

Fig. 6: eine Kurvendarstellung des zeitlichen Verlaufs der Zellspannung bei kurzzeitiger Unterbrechung der Methanolzuführung, und

Fig. 7: eine Kurvendarstellung des zeitlichen Verlaufs der Zellspannung bei periodischer Methanolzuführung.

Im folgenden wird die Erfindung unter bezug auf eine Methanol-Brennstoffzelle beispielhaft erläutert, wobei die erfindungsgemäße dynamische Prozeßführung in entsprechender Weise auch bei anderen Brennstoffzellentypen und bei Einsatz anderer Brennstoffe, wie z. B. Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ether, Ester, Ketone, Aldehyde, Karbonsäuren oder wasserstoffreiche Gasgemischungen, angewendet werden kann.

Eine erfindungsgemäße Brennstoffzellenanordnung umfaßt gemäß der schematischen Übersichtsdarstellung in Fig. 1 eine Brennstoffzelle 10 und eine Brennstoffzufuhreinrichtung 50. Die Brennstoffzelle 10 ist im einzelnen beispielsweise so aufgebaut, wie dies oben unter bezug auf die herkömmliche Brennstoffzelle erläutert wurde. Die im folgenden angegebenen quantitativen Parameter bei der Prozeßführung beziehen sich auf eine verhältnismäßig klein dimensionierte Zelle mit einer Elektrodenfläche von rund 9 cm². Fig. 1 illustriert im rechten Teil den anodischen Reaktionsraum 20 mit der Anode 21 und dem anodischen Katalysator 24 sowie den kathodischen Reaktionsraum 30 mit der Kathode 31 und dem kathodischen Katalysator 34 der Brennstoffzelle 10. Die Reaktionsräume sind durch den Elektrolyten 40 in Form einer perfluorierten Polymerelektrolytmembran des genannten Typs "Nafion 117" getrennt. Als anodischer Katalysator 24 wird beispielsweise eine Mischung aus PTFE und Platin-/Ruthenium-Ruß (Pt : Ru : C = 25 : 25 : 50 Gew.%, Hersteller: Johnson Matthey) und als kathodischer Katalysator 34 eine Mischung aus PTFE und Platin-Ruß (Pt : C = 50 : 50 Gew.%, Her-

steller: Johnson Matthey) verwendet. Die resultierende Metallbeladung der beiden Elektroden liegt damit bei rund 2 mg/cm².

Die Brennstoffzelle 10 wird über die Brennstoff-Speiseleitung 25 mit einer flüssigen Methanol-/Wasser-Mischung (Methanol-Konzentration: $c_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{F}} = 0.125 - 2.0 \text{ mol/l}$) und über die Oxidations-Speiseleitung 35 mit Luft (Absolutdruck: $p = 0.3 \text{ MPa}$) betrieben. Die Zelltemperatur wird im Bereich von $T = 70 \dots 90^\circ\text{C}$ eingestellt.

Die Brennstoffzufuhreinrichtung 50 enthält mindestens zwei Tankbehälter 51, 52 und eine Stelleinrichtung 53. Die Tankbehälter umfassen im einzelnen den Brennstoffbehälter 51 und einen Inertbehälter 52. Der Brennstoffbehälter 51 enthält den jeweiligen in der Brennstoffzelle 10 umzusetzenden Brennstoff (z. B. Methanol). Im Inertbehälter 52 ist eine in bezug auf die elektrochemischen Reaktionen im anodischen Reaktionsraum inerte Flüssigkeit (z. B. reines Wasser) untergebracht. Bei alternativen Ausführungsformen können die Tankbehälter auch beide Brennstoffbehälter sein, die Brennstoff in verschiedenen Konzentrationen aufnehmen. Ferner ist es auch möglich, anstelle von Flüssigkeits-Tankbehältern für die Zufuhr gasförmigen Brennstoffs über die Brennstoff-Speiseleitung 25 Gas-Tankbehälter vorzusehen.

Die schematisch gezeigte Stelleinrichtung 53 umfaßt beispielsweise eine Ventilanordnung oder einen Mischer. Bei der oben genannten ersten Ausführungsform mit einem Brennstoff- und einem Inertbehälter ist die Stelleinrichtung vorzugsweise ein Mischer, der nach einem vorbestimmten Zeit-Steuerprogramm Brennstoffströme bzw. Inertflüssigkeitsströme in einem vorbestimmten Mischungsverhältnis in die Brennstoff-Speiseleitung 25 leitet. Für die zweite Ausführungsform mit Brennstoffbehältern, die jeweils Brennstoff mit verschiedenen Konzentrationen aufweisen, wird eine Ventilanordnung, z. B. in Form eines Drei-Wege-

Ventils, bevorzugt, mit der wechselweise Brennstoff aus dem einen oder dem anderen Behälter in die Brennstoff-Speiseleitung 25 geleitet wird. Alternativ ist auch die Anbringung einer Pumpe mit mehreren Ansaugstutzen möglich, die entsprechend dem gewünschten Zeit-Steuerprogramm Brennstoff- und/oder Inertflüssigkeit jeweils mit den gewünschten Konzentrationen aus einem der Behälter in die Brennstoff-Speiseleitung 25 pumpt.

Weitere Einzelheiten der Brennstoffzufuhreinrichtung 15, die insbesondere Steuerelemente, Absperrventile und dergleichen umfassen, sind in Fig. 1 nicht dargestellt. Entsprechendes gilt für weitere Komponenten in Verbindung mit der Oxidationsmittel-Speiseleitung 35 und den Abfuhrleitungen 26, 36.

Wie oben ausgeführt, zeigt Fig. 3 die Abhängigkeit der Spannung der Brennstoffzelle 10 von der Methanol-Konzentration in der Speiseleitung 25. Die Zellspannung fällt mit steigender Methanol-Konzentration ab. Dieses der herkömmlichen Prozeßführung an Methanol-Brennstoffzellen entsprechende Ergebnis wird bei der folgenden Verfahrensweise vermieden.

Wird bei der Brennstoffzufuhr in der Brennstoff-Speiseleitung 25 dynamisch zwischen einer Methanol-/Wassermischung mit einer vorbestimmten Methanol-Konzentration und reinem Wasser umgeschaltet, so ergibt sich eine vorübergehende Erhöhung der Zellspannung. Dieser Effekt ist in Fig. 4 illustriert. In Fig. 4 beziehen sich die schwarz gefüllten Meßpunkte auf die linke Ordinate (gemessene Zellspannungen) und der gerade, durchgezogene Verlauf auf die rechte Ordinate (Molenbruch von Methanol im sogenannten Anodenfeed (Speiseleitung 25)). Die Brennstoffzelle 10 wird zunächst stationär mit einer Methanol-Konzentration von 1.5 mol/l betrieben. Zum Zeitpunkt $t = 0$ erfolgt die Umschaltung auf reines Wasser. Dabei werden der Volumenstrom durch die Brennstoff-Speiseleitung 25 (Anodenfeed) mit $V^F = 1.36 \text{ ml/min}$ und die elektrische Stromdichte (i_{cell}) jeweils

konstant gehalten. Die Zellspannung steigt nach einer kurzen Totzeit zunächst um rund 10 bis 15 % an, bevor sie mangels Brennstoffnachführung zusammenbricht. Dies tritt um so eher ein, je höher die aufgeprägte Zellstromdichte ist.

Fig. 5 zeigt entsprechende Umschallexperimente bei verschiedenen Brennzellentemperaturen. Dabei ergibt sich, daß die prozentuale Überhöhung der Zellspannung vor dem Zusammenbruch deutlich mit der Temperatur ansteigt.

Eine weitere Variation der Prozeßführung mit erfindungsgemäßen Konzentrationsumschaltungen ist in Fig. 6 illustriert. Bei einer zwischenzeitlichen Unterbrechung der Brennstoffzuführung im Zeitfenster von $t = 0$ bis $t = 220$ s (in diesem Zeitfenster wird der Brennstoffzelle 10 reines Wasser zugeführt) ergibt sich eine erhebliche Erhöhung der Zellspannung. Diese Erhöhung tritt zeitverzögert gegenüber dem Zeitfenster der Unterbrechung auf. Der Abfall der Zellspannung analog zu den Kurven in den Figuren 4 und 5 wird jedoch durch die erneut einsetzende Brennstoffzuführung abgefangen. Daraufhin bildet sich ein zweites Maximum im zeitlichen Verlauf der Zellspannung aus, nach dessen Durchlauf ein Spannungsabfall analog zu Fig. 3 zu beobachten ist.

Auf der Grundlage der in den Figuren 3 bis 6 illustrierten Ergebnisse wird nun zur Erzielung einer kontinuierlichen Spannungserhöhung eine dynamische Prozeßführung mit periodischen Umschaltungen der Methanol-Konzentration realisiert, die in Fig. 7 illustriert ist. Es zeigt sich, daß bei einer gepulsten Methanolzuführung (Konzentrationen entsprechend der rechten Ordinate) dauerhaft ein höheres Niveau der Zellspannung (linke Ordinate) erreicht wird als bei konstanter Methanolzuführung. Erst nach Übergang in den statischen Betrieb (etwa bei 950 s) erfolgt wiederum der Spannungsabfall analog zu Fig. 3.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, die Konzentration des Brennstoffs im Anodenfeed abwechselnd zu erhöhen und zu erniedrigen. Diese Variation erfolgt vorzugsweise periodisch. Je nach Anwendungsfall können neben Zeitbereichen mit gepulster Methanolzuführung auch Zeitbereiche mit konstanter Methanolzuführung vorgesehen sein. Eine Variation ist ferner dahingehend möglich, daß die Methanolkonzentration in den Zeitbereichen niedriger Brennstoffkonzentration nicht wie dargestellt auf Null, sondern auf einen vorbestimmten, höheren Wert abgesenkt wird. Ferner ist vorgesehen, die Umschaltfrequenz und die Konzentrationsamplitude anwendungsabhängig einzustellen. Dies kann auch im Rahmen eines Regelkreises unter Auswertung der von der Brennstoffzelle erzeugten elektrischen Spannung erfolgen.

In den Figuren 3 bis 7 bezeichnen i_{cell} die Zellstromdichte (mA/cm^2), p_a den Druck im anodischen Reaktionsraum (MPa), p_c den Druck im kathodischen Reaktionsraum (MPa), Δp den Differenzdruck zwischen p_a und p_c , T die Temperatur (K), U_{cell} die Zellspannung (V), V^F den Volumenstrom des Anodenfeeds (ml/min), und $x_{\text{CH}_3\text{OH}}^F$ den Molenbruch des Methanols im Anodenfeed (mol/mol).

Die oben beschriebene Prozeßführung zur Erhöhung der Zellspannung ist bei größer dimensionierten Brennstoffzellen in entsprechender Weise realisierbar. Es kann ferner vorgesehen sein, mehrere Brennstoffzellen zur Erzeugung höherer Ausgangsspannungen zu einer Batterie zusammenzuschließen. Die Prinzipien der Erfindung können in entsprechender Weise auch mit Flüssigelektrolyt-Brennstoffzellen realisiert werden, die an sich bekannt sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur elektrochemischen Oxidation eines Brennstoffs in einer Brennstoffzelle (10) mit einem anodischen (20) und einem kathodischen (30) Reaktionsraum, wobei der Brennstoff über eine Brennstoff-Speiseleitung (25) in den anodischen Reaktionsraum (20) eingeleitet wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration des Brennstoffs bei der Einleitung im Zeitverlauf abwechselnd erhöht und erniedrigt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Konzentration des Brennstoffs periodisch erhöht bzw. erniedrigt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Konzentration des Brennstoffs zwischen Null und einem vorbestimmten Konzentrationswert erhöht bzw. erniedrigt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Konzentration des Brennstoffs zwischen zwei vorbestimmten Konzentrationswerten erhöht bzw. erniedrigt wird.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Brennstoff flüssig oder gasförmig ist.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Brennstoff Methanol, Kohlenwasserstoffe, Alkoholen,

Ether, Ester, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren oder wasserstoffreichen Gasmischungen enthält.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Frequenz und Amplitude der zeitlichen Änderungen der Brennstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zellspannung der Brennstoffzelle (10) geregelt werden.
8. Brennstoffzellenanordnung zur elektrochemischen Oxidation eines Brennstoffs, die eine Brennstoffzelle (10) mit einem anodischen (20) und einem kathodischen (30) Reaktionsraum, die durch einen Elektrolyten (40) getrennt sind, aufweist, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Brennstoffzufuhreinrichtung (50) über eine Brennstoff-Speiseleitung (25) mit dem anodischen Reaktionsraum (20) verbunden ist, wobei die Brennstoffzufuhreinrichtung (50) mindestens zwei Tankbehälter (51, 52) und eine Stalleinrichtung (53) aufweist und dazu ausgelegt ist, Brennstoff mit im Zeitverlauf abwechselnd erhöhter und erniedrigter Konzentration in die Brennstoff-Speiseleitung (25) zu führen.
9. Brennstoffzellenanordnung gemäß Anspruch 8, bei der die Tankbehälter einen Brennstoffbehälter (51) und einen Inertbehälter (52) umfassen, wobei der Brennstoffbehälter (51) Brennstoff mit einer vorbestimmten Konzentration und Inertbehälter (52) eine in bezug auf die elektrochemischen Reaktionen im anodischen Reaktionsraum (20) inerte Flüssigkeit enthält.
10. Brennstoffzellenanordnung gemäß Anspruch 8, bei der die Tankbehälter zwei Brennstoffbehälter (51, 52) umfassen,

die Brennstoff mit verschiedenen Konzentrationen enthalten.

11. Brennstoffzellenanordnung gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, bei der die Stalleinrichtung (53) eine Ventilanordnung, einen Mischer oder eine Pumpe mit wechselweise ansteuerbaren Ansaugstutzen umfaßt.
12. Verwendung eines Verfahrens oder Brennstoffzellenanordnung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Erzeugung elektrischen Stroms.

1/4

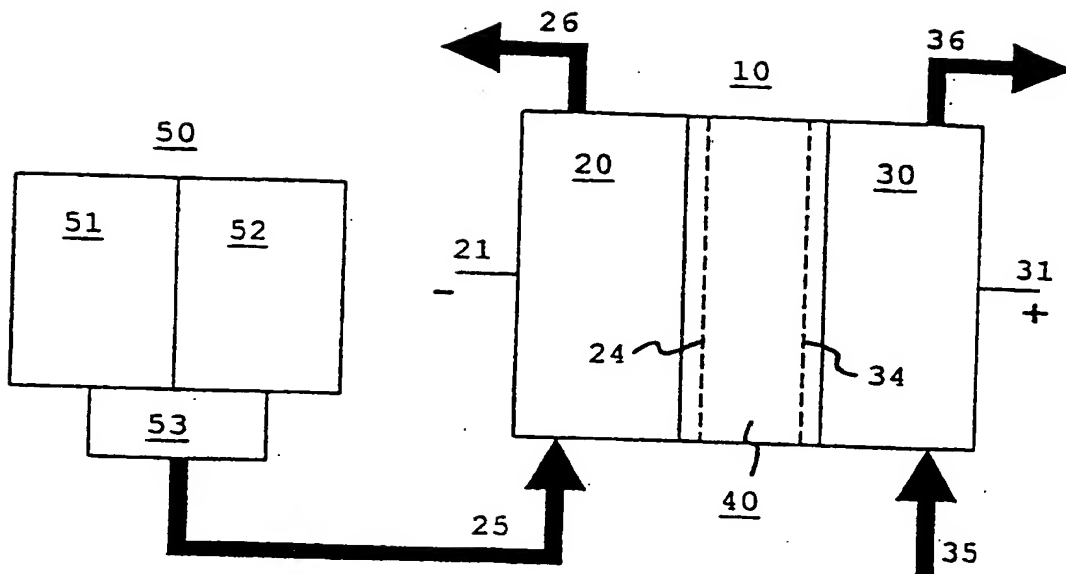


Fig. 1

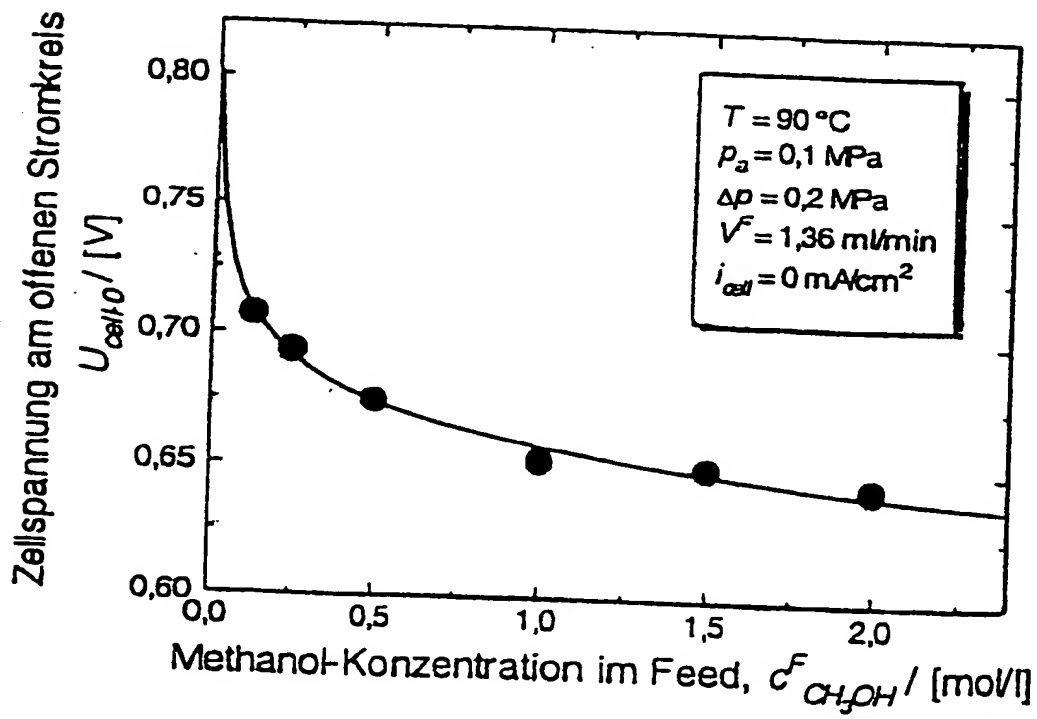


Fig. 3

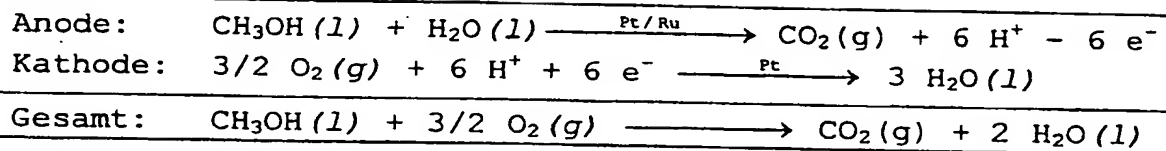
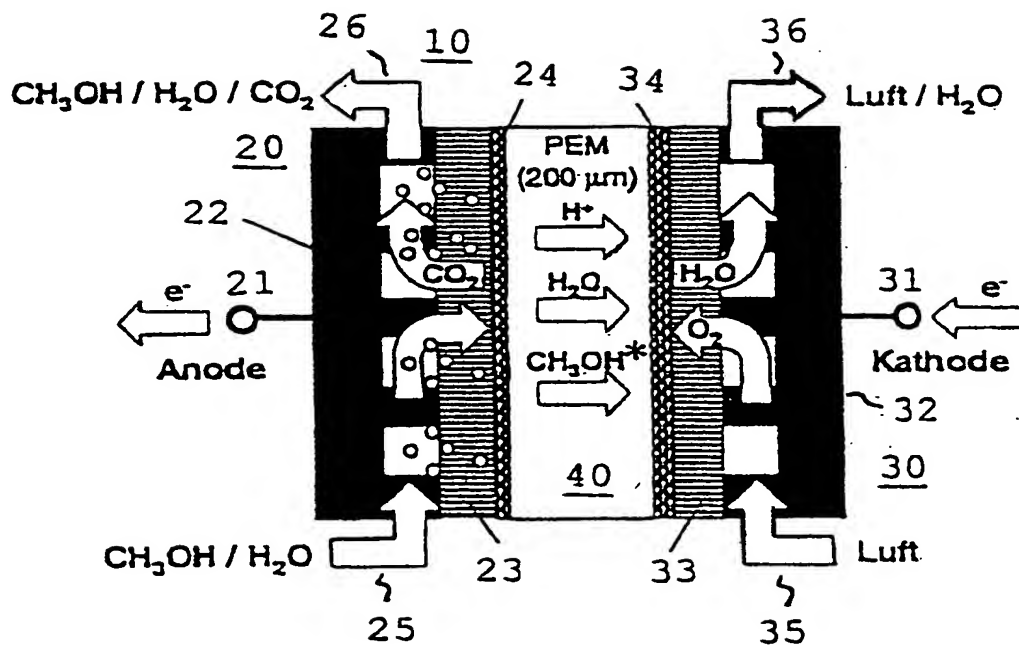


Fig. 2

(Stand der Technik)

3/4

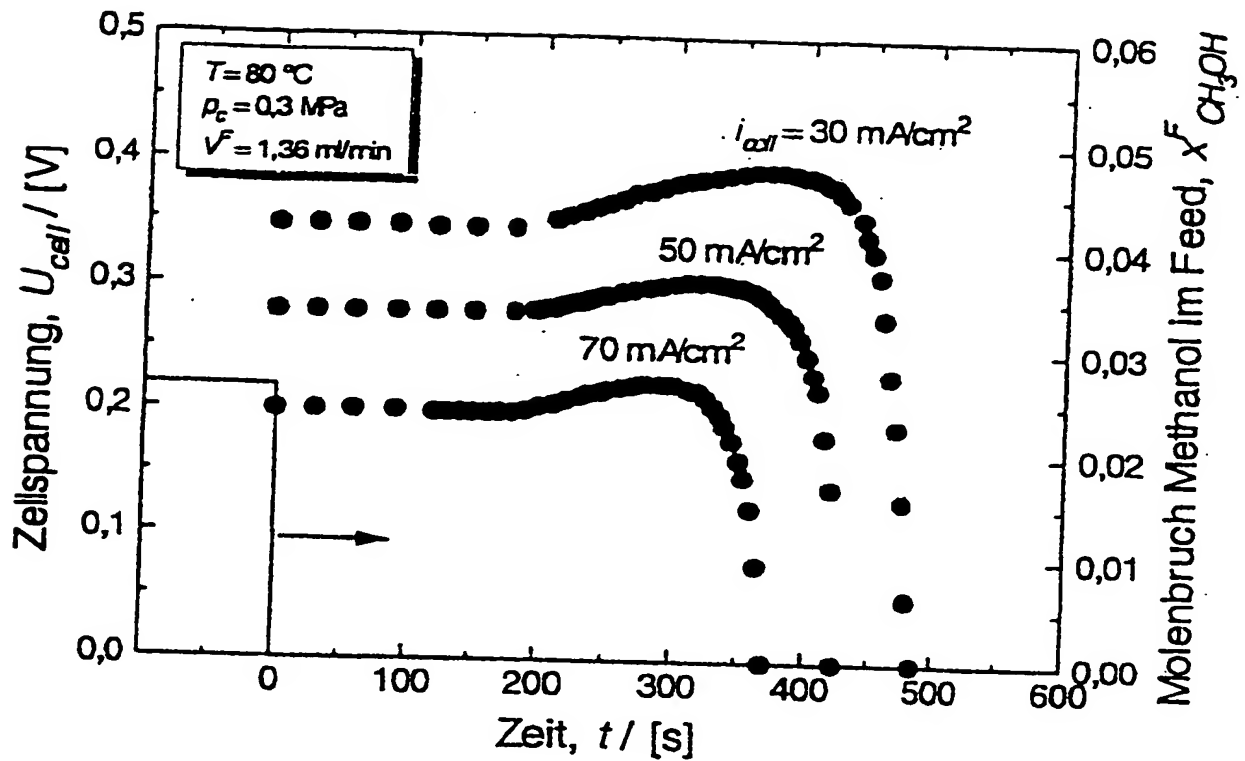


Fig. 4

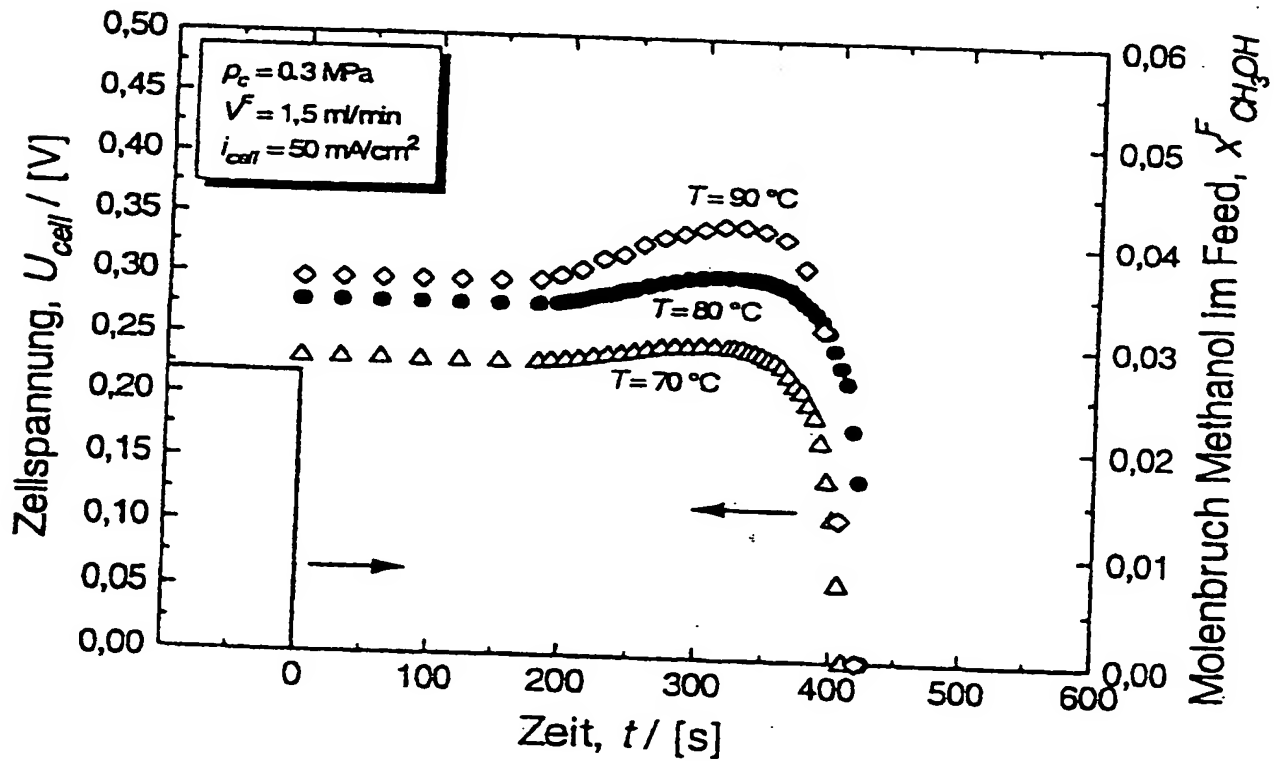


Fig. 5

4/4

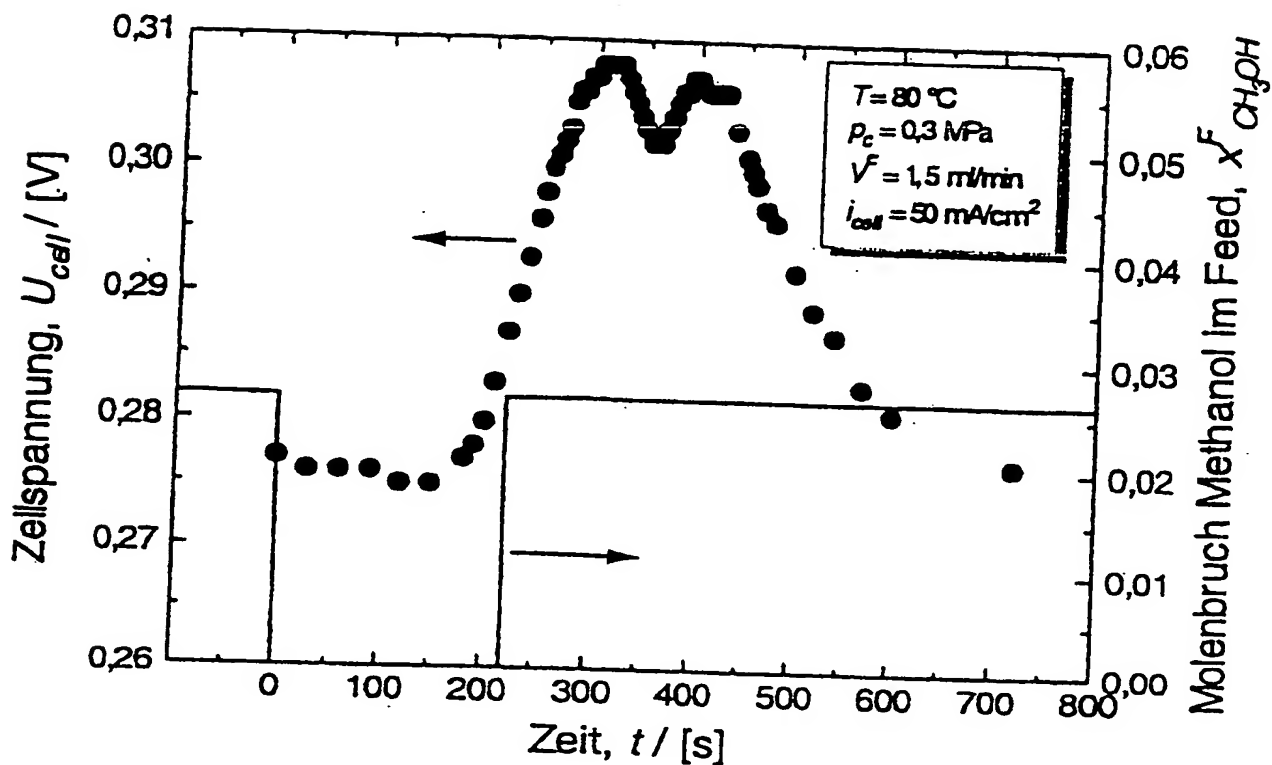


Fig. 6

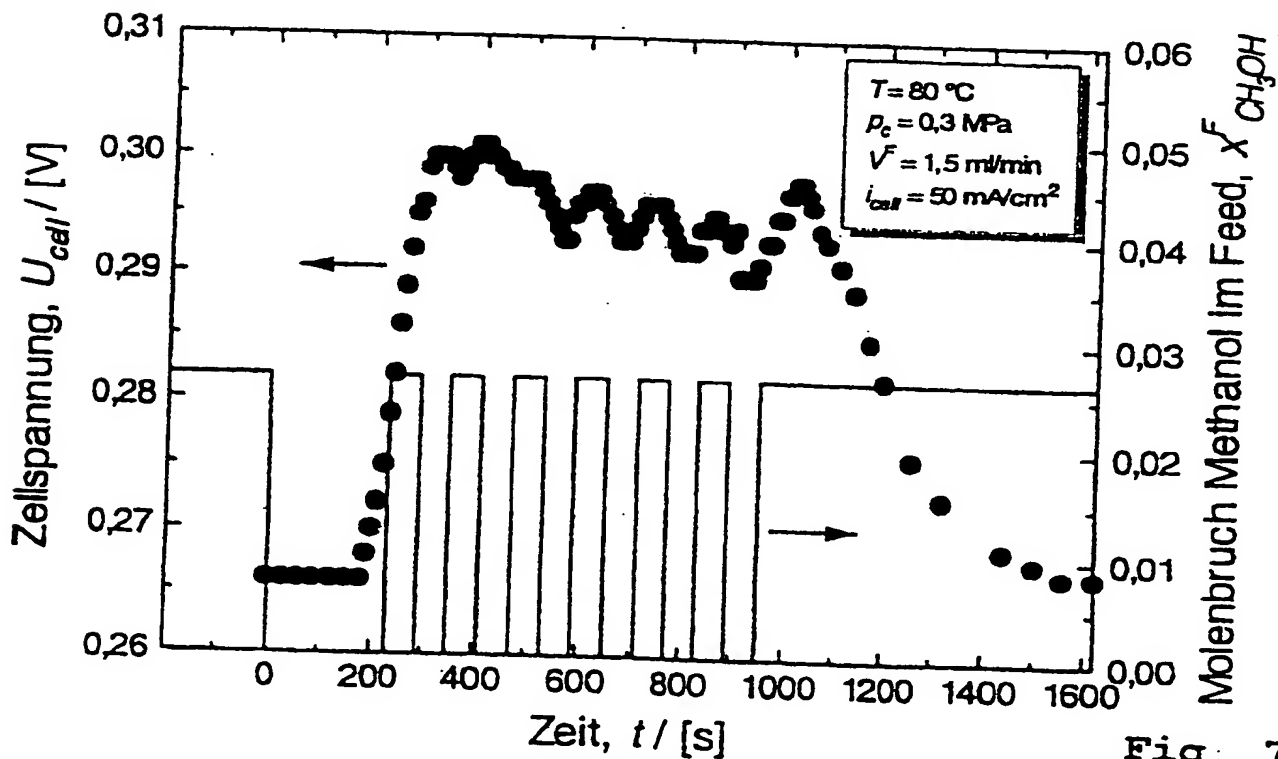


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: at Application No

PCT/EP 00/05905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 018 693 A (ELECTROCHEM ENERGIECONVERSIE) 12 November 1980 (1980-11-12) page 1, line 31 -page 2, line 2; claims 1-3,5,6	1,2,4,5,12
P,X	WO 99 34465 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;CHOW CLARENCE Y F (CA); WILKINSON DAVID P () 8 July 1999 (1999-07-08) claims 1,9,37,38 page 6, line 30 -page 7, line 24 page 8, line 1 - line 4 page 9, line 21 - line 32 --- -/--	1-9,11,12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2000

Date of mailing of the international search report

10/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No

PCT/EP 00/05905

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 99 44253 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;ZHANG JUIJUN (CA); COLBOW KEVIN MICHAEL (CA) 2 September 1999 (1999-09-02) page 12, line 29 -page 13, line 18; claims 1,2,7-9,20,21 ---	1,2,4-7, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 122 (E-500), 16 April 1987 (1987-04-16) -& JP 61 269865 A (HITACHI LTD), 29 November 1986 (1986-11-29) abstract ---	8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 288 (E-218), 22 December 1983 (1983-12-22) & JP 58 165274 A (HITACHI SEISAKUSHO KK), 30 September 1983 (1983-09-30) abstract ---	8
A	SARANGAPANI S ET AL: "METHANOL FUEL CELL" PROCEEDINGS OF THE WORKSHOP ON DIRECT METHANOL-AIR FUEL CELLS,XX,XX, vol. 9214, 1992, pages 161-187, XP000613476 page 163, last paragraph page 171, paragraph 3 - paragraph 5 ---	1,5
A	WO 97 50140 A (PANTEL KURT ;LUFT GUENTER (DE); SIEMENS AG (DE); WAIDHAS MANFRED () 31 December 1997 (1997-12-31) abstract page 4, line 6 - line 22 page 9, line 18 - line 34 page 10, line 28 -page 11, line 3; claim 3 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/05905

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0018693 A	12-11-1980	NL 7903426 A AT 8313 T CA 1156307 A DE 3068423 D JP 55148370 A US 4294892 A	04-11-1980 15-07-1984 01-11-1983 09-08-1984 18-11-1980 13-10-1981
WO 9934465 A	08-07-1999	US 6096448 A AU 1657499 A EP 1042836 A	01-08-2000 19-07-1999 11-10-2000
WO 9944253 A	02-09-1999	DE 19807876 A AU 2604799 A AU 3141399 A WO 9944250 A AU 1023400 A WO 0030200 A	26-08-1999 15-09-1999 15-09-1999 02-09-1999 05-06-2000 25-05-2000
JP 61269865 A	29-11-1986	NONE	
JP 58165274 A	30-09-1983	NONE	
WO 9750140 A	31-12-1997	AT 190756 T CA 2259195 A DE 59701268 D EP 0907979 A ES 2144873 T NO 986064 A	15-04-2000 31-12-1997 20-04-2000 14-04-1999 16-06-2000 26-02-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05905

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 018 693 A (ELECTROCHEM ENERGIECONVERSIE) 12. November 1980 (1980-11-12) Seite 1, Zeile 31 -Seite 2, Zeile 2; Ansprüche 1-3,5,6	1,2,4,5, 12
P,X	WO 99 34465 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;CHOW CLARENCE Y F (CA); WILKINSON DAVID P () 8. Juli 1999 (1999-07-08) Ansprüche 1,9,37,38 Seite 6, Zeile 30 -Seite 7, Zeile 24 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 4 Seite 9, Zeile 21 - Zeile 32 -/-	1-9,11, 12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern sales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05905

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 99 44253 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;ZHANG JUIJUN (CA); COLBOW KEVIN MICHAEL (CA) 2. September 1999 (1999-09-02) Seite 12, Zeile 29 -Seite 13, Zeile 18; Ansprüche 1,2,7-9,20,21 ----	1,2,4-7, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 122 (E-500), 16. April 1987 (1987-04-16) -& JP 61 269865 A (HITACHI LTD), 29. November 1986 (1986-11-29) Zusammenfassung ----	8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 288 (E-218), 22. Dezember 1983 (1983-12-22) & JP 58 165274 A (HITACHI SEISAKUSHO KK), 30. September 1983 (1983-09-30) Zusammenfassung ----	8
A	SARANGAPANI S ET AL: "METHANOL FUEL CELL" PROCEEDINGS OF THE WORKSHOP ON DIRECT METHANOL-AIR FUEL CELLS,XX,XX, Bd. 9214, 1992, Seiten 161-187, XP000613476 Seite 163, letzter Absatz Seite 171, Absatz 3 - Absatz 5 ----	1,5
A	WO 97 50140 A (PANTEL KURT ;LUFT GUENTER (DE); SIEMENS AG (DE); WAIDHAS MANFRED () 31. Dezember 1997 (1997-12-31) Zusammenfassung Seite 4, Zeile 6 - Zeile 22 Seite 9, Zeile 18 - Zeile 34 Seite 10, Zeile 28 -Seite 11, Zeile 3; Anspruch 3 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05905

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0018693 A	12-11-1980	NL 7903426 A AT 8313 T CA 1156307 A DE 3068423 D JP 55148370 A US 4294892 A	04-11-1980 15-07-1984 01-11-1983 09-08-1984 18-11-1980 13-10-1981
WO 9934465 A	08-07-1999	US 6096448 A AU 1657499 A EP 1042836 A	01-08-2000 19-07-1999 11-10-2000
WO 9944253 A	02-09-1999	DE 19807876 A AU 2604799 A AU 3141399 A WO 9944250 A AU 1023400 A WO 0030200 A	26-08-1999 15-09-1999 15-09-1999 02-09-1999 05-06-2000 25-05-2000
JP 61269865 A	29-11-1986	KEINE	
JP 58165274 A	30-09-1983	KEINE	
WO 9750140 A	31-12-1997	AT 190756 T CA 2259195 A DE 59701268 D EP 0907979 A ES 2144873 T NO 986064 A	15-04-2000 31-12-1997 20-04-2000 14-04-1999 16-06-2000 26-02-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)